PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-097395

(43) Date of publication of application: 02.04.2002

(51)Int.CI.

CO9D 11/00 B41J 2/01 B41M C08J CO8L 53/00 CO9B 55/00 CO9B 67/20 CO9B 67/46

(21)Application number: 2001-176019

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

11.06.2001

(72)Inventor: ISHIZUKA TAKAHIRO

(30)Priority

Priority number: 2000204774

Priority date: 06.07.2000

Priority country: JP

(54) DISPERSION OF COLORED PARTICLE, INK FOR INK JET RECORDING PRODUCED BY USING THE DISPERSION AND INK JET RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide dispersion of colored fine particles having small particle diameter and exhibiting excellent dispersion stability and provide an ink for ink jet recording having low paper dependency and giving a printed image having excellent color development, color tone, water-resistance and light resistance on an arbitrary paper.

SOLUTION: The dispersion of colored fine particle contains a block copolymer composed of a hydrophobic segment and a hydrophilic segment and an oil-soluble dye of general formula I (Q is an atomic group necessary for developing absorption in visible range and/or near infrared range; A is NR4R5 or hydroxy; R4 and R5 are each independently H, an alkyl, an aryl or a heterocyclic group; B1 is =C(R6) or =N; B2 is C(R7)= or N=; R2, R3. R6 and R7 are each independently H or a substituent; and R2 and R3, R3 and R4, R4 and R5, R5 and R6, and R6 and R7 may together form a ring). The ink for ink jet recording contains the dispersion.

(1)

$$Q=N-X = B^{2}$$

$$B^{2}=B^{1}$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

		Ο ₁ 8		*		
						· ·
		Section 1985		* * * * * * * * * * * * * * * * * * *		r 4
						4
			ega i 11 ki			, i
	$\mathcal{G}_{\mathcal{A}}$	we have	#57°		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	
			**************************************	, 64 ,		
	%					
	1	en e				
21					*1	
			en e		10 No.	7.
					· ·	er en
					And the second s	
				e Z	general de la companya de la company	
.74		and the grades	发 动。 1		* .	
				1		
		en de la Companya de La companya de la Companya de	49	e de la companya de l		*
					45	
1		n,		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
		e de la companya de l				
			A STATE OF THE STA		$a_{ij}(x) = a_{ij}(x)$	4
				**************************************		•
· · · · · ·	•					
				original and the second of the second or the		
				8		
					e de la companya de La companya de la co	.*
			The second second	4 71	Salar Sa	
		• • • • • • • • • • • • • • • • • • •		e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		
					er i T	
			n De la companya de la De la companya de la			*[
ite.					Alemania Alemania	
	₹ %	**************************************	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		A STATE OF THE STA	
				inger ⁽¹)		in the second se
	19 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		torial de la companya de la company			
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1						
				y 4	A STATE OF THE STA	
v.	and the second second			•		
			g g g g g g g g g g g g g g g g g g g	2 1 1 2 2 2 4	Marie de Carlos	
		an 197		, Office Hall	i di	Angle Control
\$1 -				· ·		

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-97395 (P2002-97395A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int.Cl.7		識別記号		FΙ			ī	-7]-ド(参考)
C09D	11/00			C09D	11/00			2 C O 5 6
B41J	2/01			B41M	5/00		E	2H086
B 4 1 M	5/00	•		C 0 8 J	3/07		CEX	4F070
C081	3/07	CEX		C08K	5/16			4 J 0 0 2
C 0 8 K	5/16			C08L	53/00			4J039
,			審查請求	未請求 請求	求項の数8	OL	(全 37 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-176019(P2001-176019)	(71)出願人	000005201
(00) illes a	W-back a Harry (cons. o. s.)		富士写真フイルム株式会社
(22)出顧日	平成13年6月11日(2001.6.11)		神奈川県南足柄市中沼210番地
		(72)発明者	石塚 孝宏
(31)優先権主張番号	特願2000-204774 (P2000-204774)		神奈川県南足柄市中招210番地 富士写真
(32)優先日	平成12年7月6日(2000.7.6)		フイルム株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	100079049
			弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色微粒子分散物、それを用いたインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 着色微粒子の粒径が小さく、分散安定性に優れた着色微粒子分散物、および紙依存性が少なく、任意の紙に印字した際の発色性・色調、耐水性、耐光性に優れたインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 疎水性セグメントと親水性セグメントで 構成されるプロック共重合体と油溶性染料が一般式 I の 染料である着色微粒子分散物およびこれを含有してなる インクジェット記録用インク。

(1)

$$Q=N \xrightarrow{R^2 \qquad R^3} A$$

(Qは可視域および/または近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を、Aは-NR 4 R 5 またはヒドロキシ基を、R 4 とR 5 は独立に水素、アルキル、アリールまたは複素環基を、B 1 は=C(R 6)-または=N-を、B 2 は-C(R 7)=または-N=を、R 2 、R 3 、R 6 およびR 7 は独立に水素または置換基を表わ

し、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 および R^6 と R^7 は互いに結合して環を形成してもよい。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水性セグメントおよび親水性セグメントで構成されるブロック共重合体と油溶性染料とを含む 着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散 物。

【請求項2】 前記油溶性染料が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の着色微粒子分散物。

一般式(I)

【化1】

一般式 (1)

$$R^2$$
 R^3
 $Q=N$
 $R^2=R^3$

(式中、Qは一般式(I)で表わされる化合物が可視域 および/または近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を表わし、Aは-N R 4 R 5 またはヒドロキシ基を表わし、R 4 R 5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表わし、R 1 R 1

【請求項3】 前記ブロック共重合体がビニルポリマーであることを特徴とする請求項1または2に記載の記載の着色微粒子分散物。

【請求項4】 前記ブロック共重合体がイオン性基を有し、該イオン性基の含有量が0.2 mmol/g以上5.0 mmol/g以下であることを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項5】 前記着色微粒子が、ブロック共重合体と油溶性染料とを含有する有機溶媒相に水を投入するか、もしくは水中に前記有機溶媒相を投入することにより乳化させて製造されたことを特徴とする請求項1から4までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項6】 前記着色微粒子が、疎水性高沸点有機溶媒を含有することを特徴とする請求項1から5までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項7】 請求項1から6までのいずれか1項に記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項8】 請求項7に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、油溶性染料を含有

する水系の着色微粒子分散物、前記着色微粒子分散物を 含有してなるインクジェット記録用インク、および前記 インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記 録方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンタがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット記録用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。【0003】しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性および色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0004】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とはいい難く、前記水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に、色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【0005】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。また、特開平11-269418号、米国特許5085698号の各公報には、疎水性セグメントと親水性セグメントで構成されるブロック共重合体を分散剤として使用する方法が提案されている。しかしながら、前記方法により得られたインクジェット用インクの場合、色調が不十分であり、色再現性が十分でないという問題がある。

【0006】また、特開平9-59552号、同9-11163号、同9-255887号、同10-36728号、同11-286637号等の各公報には、カラー写真カプラーに芳香族ジアミンをカップリングさせた色素を使用することにより、上記の色調を改良できることが開示されている。しかしながら、これらにおいては、分散物の粒径あるいは粒径分布が大きい傾向があり、分散安定性や印字適性が十分なものではなく、受像紙の種類によって色調が変化するという問題がある。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、着色微粒子の粒径が小さく、かつ、分散安定性に優れ、紙依存性が少なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かい、耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供することを目的とする。また、本発明は、中マル、圧電、電界または音響インクジェット方式に行る目話まりの発生が少なく、紙依存性が少なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ、耐水性、耐光性にも優れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため の手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 疎水性セグメントおよび親水性セグメントで構成されるブロック共重合体と油溶性染料とを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物である。

<2> 前記油溶性染料が下記一般式(I)で表される 化合物であることを特徴とする<1>に記載の着色微粒 子分散物である。

【0009】一般式(I)

【化2】

一般式(1)

$$R^2$$
 R^3
 $Q=N$
 $R^2=R^3$

【0010】式中、Qは一般式(I)で表わされる化合物が可視域および/または近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を表わし、Aは-NR 4 R 5 またはヒドロキシ基を表わし、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表わし、 B^1 は=C(R^6) -または=N-を表わし、 B^2 は-C(R^7) =または-N=を表わし、 R^2 、 R^3 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表わす。 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 および R^6 と R^7 は互いに結合して環を形成してもよい。

【0011】<3> 前記プロック共重合体がビニルポリマーであることを特徴とする<1>または<2>に記載の記載の着色微粒子分散物である。

<4> 前記プロック共重合体がイオン性基を有し、該イオン性基の含有量が 0.2 mm o 1/g以上5.0 mm o 1/g以下であることを特徴とする<1>から<3>までのいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<5> 前記着色微粒子が、ブロック共重合体と油溶性

染料とを含有する有機溶媒相に水を投入するか、もしくは水中に前記有機溶媒相を投入することにより乳化させて製造されたことを特徴とする<1>から<4>までの

いずれかに記載の着色微粒子分散物である。 <6> 前記着色微粒子が、疎水性高沸点有機溶媒を含 有することを特徴とする<1>から<5>までのいずれ

かに記載の着色微粒子分散物である。 【0012】<7> <1>から<6>までのいずれか に記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴と するインクジェット記録用インクである。

<8> <7>に記載のインクジェット記録用インクを 用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録 方法である。

[0013]

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色微粒子分散物、インクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法について説明する。

(着色微粒子分散物)前記本発明の着色微粒子分散物 は、油溶性染料とブロック共重合体とを含む着色微粒子 を水系媒体に分散してなる。

【0014】 - 油溶性染料-

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、イエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料;例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料・別えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料;などが使用することができる。これら以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を使用することができる。

【0015】本発明に使用可能な油溶性染料のうちマゼンタ染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料;例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料;例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料;例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料;等を使用することができる。

【0016】本発明に使用可能な油溶性染料のうちシアン染料としては、任意のものを使用することができる。 50 例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料ある

いはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料;シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料;フタロシアニン染料;アントラキノン染料;例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;インジゴ・チオインジゴ染料;等を使用することができる。

【0017】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解 10離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはカチオンを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0018】中でも、写真材料におけるカプラーおよび 現像主薬から生成する色素は有効であり、そのような色 素としては、下記一般式(I)で表される色素が好まし い。

【0019】一般式(I)

【化3】

一般式(1)

【0020】前記一般式(I)中、Aは-NR⁴R⁵また はヒドロキシ基を表わし、R⁴およびR⁵はそれぞれ独立 に水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を 表わす。詳しくは、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、水 素原子、アルキル基[直鎖、分岐、環状の置換もしくは 無置換のアルキル基を表す。アルキル基(好ましくは炭 素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、 n-プロピル、イソプロピル、't-ブチル、n-オクチ ル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチ ル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好まし くは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロア ルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、 4-n-ドデシルシクロヘキシル)、ビシクロアルキル 基(好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置 換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30の ビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の 基である。例えば、ビシクロ[1,2,2] ヘプタンー 2-イル、ビシクロ[2, 2, 2] オクタン-3-イ ル)、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含す る。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばア ルキルチオ基のアルキル基)もこのような概念のアルキ ル基を表す。]、アリール基(好ましくは炭素数6から

ť

30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、pートリル、ナフチル、mークロロフェニル、oーへキサデカノイルアミノフェニル)または複素環基(好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-ブリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)を表す。

【0021】R⁴およびR⁵がアルキル基、アリール基ま たは複素環基である場合、R⁴およびR⁵で表される基は さらに置換基を有してもよい。好ましい置換基として は、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビ シクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアル ケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルキニル 基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル 基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリー ルオキシ基、シリルオキシ基、複素環オキシ基、アシル オキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニ 20 ルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミ ノ基 (アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカ ルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ア リールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミ ノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メ ルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環 チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよび アリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスル ホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、ア ルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよ 30 び複素環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニ ル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、 シリル基が例として挙げられる。

【0022】更に詳しくは、ハロゲン原子(例えば、塩 素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基〔直鎖、 分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。 アルキル基(好ましくは炭素数1から30のアルキル 基、例えばメチル、エチル、nープロピル、イソプロピ ル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロ ロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、 40 シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から30の置 換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロへ キシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキ シル)、ビシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5か ら30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、つ まり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原 子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ 2, 2] オクタン-3-イル)、更に環構造が多いトリ シクロ構造なども包含する。以下に説明する置換基の中 50 のアルキル基 (例えばアルキルチオ基のアルキル基) も

このような概念のアルキル基を表す。]、

【0023】アルケニル基[直鎖、分岐、環状の置換も しくは無置換のアルケニル基を表す。アルケニル基(好 ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケ ニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニ ル、オレイル)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭 素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニ ル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水 素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビシクロアルケニル基(置換もしくは無置換の ビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30 の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり 二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個 取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2, 2, 2] オクトー2ーエンー4ーイル)]、アルキニル 基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換 のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、ト リメチルシリルエチニル基)、

【0024】アリール基(好ましくは炭素数6から30 の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、 p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキ サデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは 5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは 非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除い た一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30 の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、 2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベ ンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ 基、カルボキシル基、アルコキシ基(好ましくは、炭素 数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例 えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、tーブト キシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、 アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置 換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノ キシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキ シ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミ ノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数 3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリ ルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、複素環 オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしく は無置換の複素環オキシ基、1-フェニルテトラゾール -5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、

【0025】アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンソイルオキシ、p-メトキシフェ

8

ニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ま しくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカル バモイルオキシ基、例えば、N、N-ジメチルカルバモ イルオキシ、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モ ルホリノカルボニルオキシ、N, N-ジ-n-オクチル アミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイ ルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましく は、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシ カルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキ 10 シ、エトキシカルボニルオキシ、 t ープトキシカルボニ ルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリール オキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から 30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル オキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサ デシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、

【0026】アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数 1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、 炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、 20 例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニ 「リノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ)、ア シルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニル アミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のア リールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、 アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミ ノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリーnーオクチ ルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニ ルアミノ基 (好ましくは、炭素数1から30の置換もし くは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバ モイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミ ノ、N、Nージエチルアミノカルボニルアミノ、モルホ リノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ 基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換 のアルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカ ルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tーブト キシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボ ニルアミノ、Nーメチルーメトキシカルボニルアミ ノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましく 40 は、炭素数 7 から 3 0 の置換もしくは無置換のアリール オキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボ ニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、 m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミ

【0027】スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もし

くは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から 30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミ ノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニ ルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2、3、5-ト リクロロフェニルスルホニルアミノ、pーメチルフェニ ルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基 (好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換 のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n - ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭 素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、 例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、複素環チオ基(好ましくは炭 素数2から30の置換または無置換の複素環チオ基、例 えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラ ゾールー5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましく は炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモ イル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3) ードデシルオキシプロピル)スルファモイル、N. N-ジメチルスルファモイル、Nーアセチルスルファモイ ル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェ ニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、

【0028】アルキルおよびアリールスルフィニル基 (好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換の アルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置 換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィ ニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p ーメチルフェニルスルフィニル)、アルキルおよびアリ ールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置 換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の 置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メ チルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニ ル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基 (好ま しくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置 換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換も しくは無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチ ル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、 ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニ ル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素 数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカ ルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロ ロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボ ニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコ キシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置 換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メ トキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシ カルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、

【0029】カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N, N-ジ-n-オクチルカルバモ

10

イル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリ ールおよび複素環アゾ基(好ましくは炭素数6から30 の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から ²30の置換もしくは無置換の複素環アゾ基、例えば、フ ェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ -1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミ ド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイ ミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30 の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチ 10 ルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキ シホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数 2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例 えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好 ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホ スフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニ ルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホ スフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の 置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、 20 ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフ ィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から 30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメ チルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメ チルシリル)が挙げられる。

【0030】Aは $-NR^4R^5$ であることが好ましい。R4および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基であることが好ましく、水素原子、アルキル基または置換アルキル基であることがさらに好ましく、炭素原子数が $1\sim180$ アルキル基または炭素原子数が $1\sim180$ 置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0031】前記一般式 (I) 中、 B^1 は=C (R^6) - または=N-を表わし、 B^2 は-C (R^7) = または-N = を表わす。 B^1 および B^2 が同時には-N=とならない場合が好ましく、 B^1 が=C (R^6) -、 B^2 が-C (R^7) = となる場合がさらに好ましい。

【0032】前記一般式 (I) において、 R^2 、 R^3 、R 6および R^7 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表わす。前記置換基は、炭素数 $1\sim30$ の置換基であるのが好ましく、具体例は R^4 および R^5 で表わされる基の置換基として挙げたものと同じである。

【0033】 R^2 は水素原子、炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基またはウレイド基であるのが好ましく、さらに好ましくは水素原子および炭素数 $1\sim3$ のアルキル基である。

【0034】 R^3 、 R^6 および R^7 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基またはウレイド基であるのが好ましく、さらに好ましくは水素原子および炭素数1~3のアルキル基であり、また 60 最も好ましくは水素原子である。

【0035】尚、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 および R^6 と R^7 は互いに結合して環を形成してもよい。

【0036】前記一般式(I)中、Qは一般式(I)で表される化合物が可視域および/または近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を表し、詳しい説明は、特願2000-80259号明細書に記載のとおりであ *

(Cp-1)

$$R_{51} - C R_{52}$$

(Cp-3)

(Cp-5)

(Cp-7)

(Cp - 9)

$$\left(R_{71}\right)_{B}$$
 NHCOR₇₀

* る。また、下記(Cp-1) \sim (Cp-28) で表される基が、Qで表される基として好ましい。なお、下記 (Cp-1) \sim (Cp-28) で表される基は、* 印の位置で、Qとして結合する。

[0037]

【化4】

(Cp-2)

(Cp-4)

(Cp-6)

(Cp-8)

(Cp-10)

$$(R_{71})$$

NHCOR₇₀

【化5】

[0038]

$$(Cp-13)$$

$$\left\{R_{75}\right\}_{d}$$
 $\left\{R_{74}\right\}_{d}$

$$(Cp-15)$$

[0039]

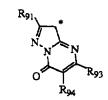
(Cp-12)

$$\{R_{75}\}_{d}$$
 R_{76}
 R_{77}
 R_{78}

$$(Cp-18)$$

【化6】

$$(Cp-23)$$



(Cp - 25)

(Cp-27)

【0040】以下に (Cp-1) ~ (Cp-28) につ いて詳しく説明する。式 (Cp-1) において、 R_{51} は アルキル基、アリール基、複素環基、またはアルコキシ 基を表し、R₅₂はカルバモイル基またはシアノ基を表 す。好ましくは、R₅₁は t ープチル基、1 ーエチルシク ロプロピル基、1-メチルシクロプロピル基、1-ベン ジルシクロプロピル基、置換もしくは無置換のフェニル 基、置換もしくは無置換のインドリンー1-イル基、お よび置換もしくは無置換のインドールー3ーイル基を表 し、R₅₂はN-アリールカルバモイル基またはシアノ基 を表す。

【0041】式 (Cp-2) において、R₅₃はアリール 基または複素環基を表し、 R_{52} は(Cp-1)における R52と同じ意味の基を表す。好ましくは、R53は置換も しくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換の複素 環基(特に好ましくは、チアゾール-2-イル、ベンゾ チアゾールー2ーイル、オキサゾールー2ーイル、ベン ゾオキサゾールー2ーイル、1、2、4ーオキサジアゾ ールー3(または5)ーイル、1,3,4ーオキサジア ゾールー2(または5) ーイル、1, 2, 4ーチアジア ·ソールー3(または5) - イル、1, 3, 4 - チアジア ゾールー2(または5) -イル、ピラゾールー3-イ ル、インダゾールー3ーイル、1,2,4ートリアゾー ルー3-イル、2-ピリジル、2-ピリミジニル、2- 50 しくは無置換のフェニル基を表す。

16

$$(Cp - 22)$$

(Cp-24)

$$(Cp-26)$$

(Cp-28)

ピラジニル、キナゾリンー2-イル、またはキナゾリン -4-イル)を表し、R₅₂はシアノ基を表す。

【0042】式 (Cp-3) において、R₆₁はアルキル 基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、アミノ 基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ 基、アリールチオ基、アミノカルボニルアミノ基または アルコキシカルボニルアミノ基を表す。R62はアルキル 基、アリール基または複素環基を表す。好ましくは、R 61はアルキル基、アシルアミノ基、アミノ基、アミノカ ルボニルアミノ基、またはアルコキシカルボニルアミノ 基を表し、R62はアリール基または複素環基を表し、さ らに好ましくは、R₆₁はアシルアミノ基またはN-アリ ールアミノ基を表し、R62はアリール基を表す。

【0043】式 (Cp-4) および (Cp-5) におい て、R63およびR64は各々、水素原子、アルキル基、ア リール基、複素環基、アシルアミノ基、アルキルもしく はアリールスルホニルアミノ基、アミノ基、アルキルチ オ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、アミノカルボニルアミノ基またはアルコキシカルボ ニルアミノ基を表す。好ましくは、R63はアルキル基、 アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表 し、Reaはアルキル基またはアリール基を表し、特に好 ましくは、R63はメチル基、t-ブチル基または置換も

【0044】式(Cp-6) および(Cp-7) において、R63は前記と同じ意味の基を表し、R65、R66およびR67は各々、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アリールオキシ基、アリールボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。好ましくは、R63はアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、R65、R66およびR67は各々、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を表す。

【0045】式(Cp-8)において、R68およびR69は各々、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を表す。好ましくは、R68およびR69は各々、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

【0046】式(Cp-9)、(Cp-10)、(Cp -11) および (Cp-12) において、R₇₀はアルキ ル基、アリール基または複素環基を表し、R71はハロゲ ン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、シリル 基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホ ニルアミノ基、アミノ基、アミノカルボニルアミノ基、 アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基または アルコキシカルボニルアミノ基を表し、R72およびR73 は各々、水素原子またはアルキル基を表し、aは0ない し3のいずれかの整数を表し、bは0ないし2のいずれ かの整数を表し、cは0ないし4のいずれかの整数を表 す。a、b、またはcが複数のとき複数個のR71は同一 であっても、異なっていてもよい。好ましくは、R₇₀は アルキル基またはアリール基を表し、R71はハロゲン原 子、アルキル基またはアシルアミノ基を表し、R72およ びR73は各々、水素原子、メチル基またはエチル基を表 し、aは1または2を表し、bは1または2を表し、c は0ないし2の整数を表す。

【0047】式 (Cp-13) において、R₇₄はカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、スルファモイル基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基を表し、R₇₅はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノカルボニルアミノ基またはアルコキシカルボニルアミノ基を表し、dは0

18

ないし4のいずれかの整数を表す。 d が複数のとき、複数個の R_{75} は同一であっても異なっていてもよい。好ましくは、 R_{74} はカルバモイル基、スルファモイル基またはアシルアミノ基を表し、 R_{75} はアシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基またはアルコキシカルボニルアミノ基を表し、d は0 または1 を表す。

【0048】式 (Cp-14) において、 R_{75} および d は前記と同じ意味を表し、 R_{78} および R_{79} は R_{75} と同じ意味の基を表し、 R_{76} および R_{77} はシアノ基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を表す。好ましくは、 R_{75} はハロゲン原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R_{76} は R_{76} は R_{77} はシアノ基を表し、 R_{76} および R_{77} はシアノ基を表す。

【0049】式(Cp-15)において、 R_{75} およびd は前記と同じ意味を表し、 R_{80} および R_{81} はシアノ基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を表す。好ましくは、 R_{75} はハロゲン原子、アルキル基またはアリール基を表し、dは0ないし2のいずれかの整数を表し、 R_{80} および R_{81} はシアノ基を表す。

【0050】式(Cp-16)において、R₈₂、R₈₃およびR₈₄は各々、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を表す。

【0051】式(Cp-17)において、R85およびR86は各々、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アミノ基、アリールオキシ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アシル40 基、アルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を表す。好ましくは、R85およびR86は各々、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、またはアルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基を表す。

【0052】式(Cp-18)~(Cp-20)において、R87およびR88はカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、スルファモイル基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基またはニトロ基を表し、R89およびR90は各々水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表

す。好ましくは、R87はカルバモイル基、アルコキシカ ルボニル基またはシアノ基を表し、R88はカルバモイル 基、アルコキシカルボニル基、シアノ基またはアルキル およびアリールスルホニル基を表し、R89およびR90は 各々、アルキル基またはアリール基を表す。さらに好ま しくは、R87はシアノ基を表し、R88はアルコキシカル ボニル基を表し、R8gおよびRg0はアリール基を表す。 【0053】式 (Cp-21) ~ (Cp-26) におい て、Rg1およびRg2はアルキル基、アリール基、複素環 基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリー ルオキシカルボニル基、シアノ基、スルファモイル基、 アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基またはニ トロ基を表し、Rg3、Rg4およびRg5は水素原子、アル キル基、アリール基、複素環基、アシルアミノ基、アミ ノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ 基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、ハ ロゲン原子、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ 基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表す。好ま しくは、Rg1はアリール基、複素環基、カルバモイル 基、アルコキシカルボニル基またはシアノ基を表し、R 92はカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、シアノ 基、スルファモイル基またはアルキルもしくはアリール スルホニル基を表し、Rg3、Rg4およびRg5は各々、水 素原子、アルキル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、 アミノ基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を表

【0054】式 (Cp-27) において、Rg7、Rg8お よびRggは各々、水素原子、シアノ基、スルファモイル 基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アシル 基、アルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を表 し、Rg6はアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ 基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表す。好ま しくは、Rg7、RggおよびRggは各々、水素原子または シアノ基を表し、Rg6はN-アリールアミノ基を表す。 【0055】式(Cp-28)において、R₁₀₀および R₁₀₁は各々、水素原子、パーフルオロアルキル基、シ アノ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルもしく はアリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボ ニル基、カルバモイル基、アルキルチオ基またはアリー ルチオ基を表し、R₁₀₂はアルキル基、アリール基、複 素環基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリール スルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基また はカルバモイル基を表す。好ましくは、R₁₀₀およびR 101は各々、水素原子、パーフルオロアルキル基、シア ノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールスルホニル 基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を表し、R

20

102はアリール基または複素環基を表す。

【0056】 $R_{51}\sim R_{53}$ 、 $R_{61}\sim R_{69}$ 、および $R_{70}\sim R_{102}$ の説明で挙げた基の好ましいものの具体例は R^4 および R^5 で表される基の置換基として挙げたものと同じである。 $R_{51}\sim R_{53}$ 、 $R_{61}\sim R_{69}$ 、および $R_{70}\sim R_{102}$ で表される基はさらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基は R^4 および R^5 で表される基の置換基として挙げたものと同じである。

【0057】式 (Cp-1) ~ (Cp-28) で表される基のうち、 (Cp-1) 、 (Cp-2) 、 (Cp-4) 、 (Cp-5) 、 (Cp-11) 、 (Cp-12) 、 (Cp-18) 、 (Cp-21) および (Cp-22) が好ましく、特にマゼンタ染料としては、前記一般式 (I) と (Cp-4) で表わされるピラゾロトリア ゾールアゾメチン化合物、シアン染料としては前記一般式 (I) と (Cp-18) で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物が最も好ましい。

【0058】更に、前記一般式(I) と(Cp-18) で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物のR 87がハメット置換基定数 σ_p 値0. $30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープであり、より好ましい。そして、ピロロトリアゾールアゾメチン化合物のR 87および <math>R^{88}$ のハメット置換基定数 σ_p 値の和が0. 7 0以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、更に好ましい。

【0059】前記一般式(I)で表される油溶性アゾメチン色素は、その置換基に炭素数の総数が8から40(より好ましくは10から30)の耐拡散基を少なくとも1つ有することが好ましい。前記一般式(I)で表される油溶性アゾメチン色素は、分子内に色素の骨格を2個以上有するビス型、トリス型、テロマー型、またはポリマー型の化合物であってもよい。この場合には炭素数の範囲は規定外であってもよい。

【0060】前記一般式(I)で表される油溶性アゾメチン色素は、分子内に褪色を抑制する効果がある原子団を有していてもよく、好ましい褪色を抑制する効果がある原子団は特開平3-205189号公報に記載されているものである。

【0061】以下に、前記一般式(I)で表される油溶性アゾメチン色素の具体例(例示化合物M-1~16および例示化合物C-1~9)を示すが、本発明に用いられる油溶性染料は以下の具体例に限定されるものではない。

[0062]

【化7】

[0063]

23
$$M-4$$
 H_3C $N-1$ $N-1$

M-6

[0064]

[0065]

【化11】

[0066]

$$29$$
M-13

N-N(C₂H₅)₂
O-OCH₃

NHSO₂
CONH(CH₂)₃
C₅H₁₁(I)

M-14

M-16

[0067]

$$\begin{array}{c|c}
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & &$$

[0068]

【化13】

31
$$C-1$$

$$C_{4}H_{9}(t)$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{4}H_{9}$$

$$C_{5}H_{5}$$

$$C_{7}CH_{2}CH_{2}NHSO_{2}CH_{3}$$

$$C_{7}H_{7}CH_{2}NHSO_{2}CH_{3}$$

$$C-2$$
 $C_4H_9(t)$
 CH_3
 $CH_$

【0069】 【化14】

(18)

$$\begin{array}{c} 33 \\ C_4 H_8(t) \\ \\ C_2 H_5 O C H_2 C \\ \\ C_1 \\ \\ C_2 C O C_2 H_5 \end{array}$$

$$C-6$$

$$F_3C$$

$$N$$

$$C_4H_9(n)$$

$$CH_2CH_2NHSO_2(n)C_{18}H_{37}$$

$$C-B$$

$$C_2H_5$$

$$CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

【0071】前記一般式(I)で表される色素の具体例は更に特願2000-78491号明細書および同11-365188号明細書、特願2000-80259号明細書(例示化合物D $-1\sim34$)に記載されているが、これらに限定されるものではない。

【0072】前記一般式(I)で表される色素は、特開 平4-126772号、同5-177959号、同9-292679号、同10-62926号、同11-158047号、特公平7-94180号等の各公報、特願 2000-78491号および同11-365188号の各明細書に記載された合成法を参考に合成することができる。

【0073】-ブロック共重合体-

本発明において、ブロック共重合体とは、疎水性セグメントAと親水性セグメントBとから構成されるブロック 共重合体である。前記疎水性セグメントAとは、セグメントAのみからなるポリマーが水またはメタノールに溶解しない特性を有するセグメントをいい、前記親水性セグメントBとは、セグメントBのみからなるポリマーが水またはメタノールに溶解する特性を有するセグメントをいう。前記前記ブロック共重合体の型としては、AB 型、 B^1AB^2 型(2つの親水性セグメント B^1 と B^2 とは同じでも異なっていてもよい)および A^1BA^2 型(2つの疎水性セグメント A^1 と A^2 とは同じでも異なっていてもよい)が挙げられ、分散特性が良好な点から、AB型あるいは B^1AB^2 型のブロック共重合体が好ましく、製造適性の点から、AB型あるいはBAB型(B^1AB^2 型の2つの親水性セグメントが同じ型)がより好ましく、AB型が特に好ましい。

【0074】前記疎水性セグメントおよび前記親水性セグメントは、各々、ビニルモノマーの重合によって得られるビニルポリマー、ポリエーテルおよび縮合ポリマーなど従来公知のポリマーのいずれからでも選択可能であるが、セグメント間の疎水性および親水性の性能差が大きくなる点、分散性能が高い点および製造適性の点からビニルポリマーが好ましい。

【0075】前記疎水性セグメントAを形成するビニルモノマーAとしては、例えば、以下のものが挙げられる。アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類(エステル基は置換または無置換の脂肪族エステル基、置換または無置換の芳香族エステル基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル

基、nーブチル基、イソブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、アミル基、ヘキシル基、2ーエチルヘキシル基、tertーオクチル基、2ークロロエチル基、4ープロモブチル基、シアノエチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ブトキシメチル基、3ーメトキシブチル基、2ー(2ープトキシエトキシ)エチル基、2,2,2ーテトラフルオロエチル基、1H,1H,2H,2Hーパーフルオロデシル基、4ープチルフェニル基、フェニル基、2,4,5ーテトラメチルフェニル基および4ークロロフェニル基などのエステル基が含まれる);

【0076】アクリルアミド類、メタクリルアミド類、具体的には、Nーモノ置換アクリルアミド、Nージ置換アクリルアミド、Nージ置換メタクリルアミド、Nージ置換メタクリルアミド、Nージ置換メタクリルアミド(モノ置換体およびジ置換体の置換基は、置換または無置換の脂肪族基、置換または無置換の芳香族基であり、前記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、ハーブチル基、イソブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2ーエチルヘキシル基、tertーオクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、アルコキシメチル基、アルコキシエチル基、インジル基、アルコキシメチル基、アルコキシエチル基、イーブチルフェニル基、フェニル基、2,4,5ーテトラメチルフェニル基、4ークロロフェニル基などが含まれる);

【0077】オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1ーブテン、1ーペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、2,3ージメチルブタジエンなど;スチレン類、具体的には、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、グロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなど;

【0078】ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなど、その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ペキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジブチル、ファルでニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、Nービニルオキサゾリドン、Nービニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニルー2ーメタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチルー2ーアクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチルー2ーメタクリロイルオキシエチルホス

38

フェートなどが挙げられる。

【0079】中でも、エステル基が無置換の脂肪族基、 アルキル置換芳香族基または芳香族基であるアクリル酸 エステル類およびメタクリル酸エステル類;置換基が無 置換の脂肪族基、アルキル置換フェニル基またはフェニ ル基であるNーモノ置換アクリルアミド、Nージ置換ア クリルアミド、N-モノ置換メタクリルアミドおよびN - ジ置換メタクリルアミド;が好ましく、エステル基が 炭素数1から20の脂肪族基、炭素数7から30のアル キル置換芳香族基または芳香族基であるアクリル酸エス テル類およびメタクリル酸エステル類が更に好ましく、 エステル基が炭素数1から20の脂肪族基、炭素数7か ら30のアルキル置換フェニル基またはフェニル基であ るアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類 が更に好ましく、エステル基が炭素数2から20の脂肪 族基または炭素数7から30のアルキル置換フェニル基 であるアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステ ル類が特に好ましい。

【0080】前記親水性セグメントBを形成するビニル モノマーBとしては、例えば、以下のものが挙げられ る。アクリル酸、メタクリル酸、エステル部位に親水性 の置換基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類(親水性の置換基としては、ヒドロキシ 基、カルボキシル基、アミノ基など)、アクリルアミド、メタクリルアミド、Nーモノ置換アクリルアミド、Nージ置換アクリルアミド、Nーモノ置換メタクリルアミドならびにNージ置換メタクリルアミドなどが挙げられる。

【0081】中でも、アクリル酸、メタクリル酸、ヒド ロキシ基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリ ル酸エステル類(ヒドロキシ基を有するエステル基とし ては、例えば、2-ヒドロキシエチル基、2、3-ジヒ ドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基など)、アクリルアミド、メタク リルアミド、窒素上の置換基の炭素数の合計が1から1 0のN-モノ置換アクリルアミド、N-ジ置換アクリル アミド、N-モノ置換メタクリルアミドならびにN-ジ 置換メタクリルアミドが好ましく、アクリル酸、メタク リル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒド 40 ロキシエチルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプ ロピルアクリレートおよび2, 3-ジヒドロキシプロピ ルメタクリレートがより好ましく、アクリル酸、メタク リル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2、3-ジヒドロキシプロピルアクリレートおよび2, 3-ジヒ ドロキシプロピルメタクリレートが更に好ましく、アク・ リル酸およびメタクリル酸が特に好ましい。

【0082】前記疎水性セグメントAを形成するビニルモノマーAは疎水性の特性を妨げない範囲で、前記ビニルモノマーBを含有していてもよい。前記疎水性セグメントAに含有される前記ビニルモノマーAと前記ビニル

モノマーBとのモル比は、100:0~60:40であ るのが好ましい。

【0083】前記親水性セグメントBを形成するビニル モノマーBは親水性の特性を妨げない範囲で、前記ビニ ルモノマーAを含有していてもよい。前記親水性セグメ ントBに含有される前記ビニルモノマーBと前記ビニル モノマーAとのモル比は、100:0~60:40であ るのが好ましい。

【0084】前記ビニルモノマーAおよび前記ビニルモ てもよい。前記ビニルモノマーAおよび前記ビニルモノ マーBは、種々の目的(例えば、酸含量調節やガラス転 移点(Tg)の調節、有機溶剤や水への溶解性調節、分 散物安定性の調節)に応じて選択される。

【008.5】前記ブロック共重合体は構造中にイオン性 基を有するのが好ましい。前記イオン性基としては、カ ルボキシル基、スルホ基、スルフィノ基、ホスフィノ基 等が挙げられる。中でも、前記ブロック共重合体は構造 中にカルボキシル基を有するのが好ましい。前記イオン 性基の含有量は0.2~5.0mmol/gであるのが 20 好ましく、 $0.3\sim4.5$ mmol/gであるのが更に 好ましく、 $0.5\sim3.5$ mmol/gであるのが特に*

* 好ましい。前記イオン性基の含有量が少なすぎると乳化 適性が小さくなり、多すぎると水溶性が高くなり、前記 油溶性染料の分散性が低下する場合がある。尚、前記ブ ロック共重合体において、前記カルボキシル基等のイオ . ン性基はアルカリ金属イオン(例えば、Na⁺、K⁺な ど)またはアンモニウムイオンと塩を形成していてもよ

【0086】前記ブロック共重合体の分子量(Mn)は1 000から10000であるのが好ましく、2000 ノマーBは各々、1種類であっても、2種類以上を用い 10 から80000であるのがより好ましく、3000から 50000であるのが更に好ましく、3000から20 000であるのが特に好ましい。分子量が1000より 小さい場合、安定な分散物を得るのが難しくなる傾向に あり、100000より大きい場合、有機溶剤への溶解 性が悪くなったり、溶解はしても、該溶液の粘度が増加 して分散し難くなる傾向にあるので好ましくない。

> 【0087】前記ブロック共重合体の具体例 (P-1~ 50、P-101~121) を以下に列挙する。尚、本 発明に用いられるブロック共重合体は、これらの具体例 に何ら限定されるものではない。

[0088]

【表1】

No.	疎水性セグメントA	モル費	親水性セグメントB	モル数	分子量	酸合果
P- 1	メテルメタクリレート	30	メタクリル登	10	4000	2.52
P- 2	メチルメタクリレート	30	アクリル酸	8	3700	2.17
P- 3	メテルメタクリレート	30	メタクリル酸/メテルメタクリレート	10/5	4500	2.24
P- 4	エチルメタクリレート	20	メタクリル数	10	3200	3.08
P- 5	エチルメタケリレート	40	アクリル書	15	5700	2.61
P- 8	エチルメタケリレート	40	メタクリル酸	15	6000	2.52
P- 7	エチルメタケリレート	40	メタクリル酸/エチルメタクリレート	20/5	7000	2.87
P- 8	n-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	3800	2.63
P- 9	n-ブチルメタクリレ ート	40	メタクリル酸	4	6100	0.65
P- 10	n-ブテルメタクリレ ート	40	メラクリル酸	40	9200	4.33
P- 11	n-ブチルメタクリレート	100	メタクリル破	45	18200	2.47
P- 12	n-プチルメタクリレ ート	30	メタクリル酸/n-ブテルメタクリレート	10/5	5900	1.68
P- 13	n-プテルメタクリレ ート	20	メタクリル袖/n-ブテルメタクリレート	20/10	8100	3.29
P- 14	n-プ テルメタ クリレ ート	30	メタクリル酸/n-プテルメタクリレー ト	20/10	7500	2.66
P- 15	n・ブチルメタクリレ ート	20	メタクリル酸/n-ブテルメタクリレート	. 15/10	5700	2.65
P- 16	n・ブチルメタクリレ ート	60	メタケリル強/n-ブチルメタクリレート	40/20	14900	2,68
P- 17	n-ブチルメタクリレ ート	30	メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15/10	7000	2.16
P- 18	n-ブテルメタクリレ ート	40	メタクリル砂/2、3・ジヒドロキシブロビルメタクリレート	30/10	10000	3.01
P- 19	n-ブチルメタクリレートノメチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸	15	5200	2.86
P- 20	n-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸ノメテルメタクリレート	15/10	6200	2.40
P- 21	イソプチルメタクリレート	30	メタクリル酸	10	5200	1,91
P- 22	イソプテルメタクリレート	30	メタクリル社/n-プテルメタクリレート	10/5	5900	1.68
P- 23	イソプチルメタクリレート	30	メタクリル酸/NJN-ジメテルアクリルアミド	10/5	5700	1.75
P- 24	インブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/2-ジメチルアモノエチルアクリレート	10/8	5700	1.77
P- 25	esc・ブチルメタクリレート	20	メタクリル数	10	3800	2.63

[0089]

【表2】

AB

45

			•			
No.	藤水性セグメントA	モル数	親水性セグメントB	モル数	分子量	酸含量
P- 26	n-ヘキシルメタクリレート	20	メタクリル後	10	4400	2.29
P- 27	n-ヘキシルメ ラ クリレート	30	メタクリル	25	7400	3.40
P- 28	n-ヘキシルアクリレート	30	アクリル酸	25	6500	3.83
P- 29	n-ヘキシルメタクリレート/メテルメタクリレート	20/10	メタクリル酸	20	6200	3.21
P- 30	n-ヘキシルメタクリレーナ/メチルメタクリレーナ	10/20	メタクリル歌	15	5100	2.94
P- 31	n-ヘキシルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート	20/10	メタクリル礁ノメチルメタクリレート	15/10	7200	2.08
P. 32	n-ヘキシルメタクリレート	30	メタクリル配/2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20/10	8200	2.43
P- 33	n-ヘキシルメタクリレート	30	メタクリル機/2,3-ジヒドロキシブロビルメタクリレート	20/10	8500	2.34
P- 34	n-ヘキシルメタクリレート/2-クロロエデルメタクリレート	20/10	メタケリル種/2、3-ジヒドロキシブロビルメタクリレート	20/10	8300	2.41
P- 35	2-エチルヘキシルメタクリレート	20	メクケリル量	10	4900	2.03
P- 38	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	アクリル種	15	7100	210
P- 37	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	メタケリル量	20	7800	2.57
P- 38	2-エテルヘキシルメタクリレート	30	メラケリル強/ロ・プテルメラケリレート	15/5	8100	1.86
P- 39	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	メタクリル酸/メチルメタクリレート	15/10	8300	1.80
P- 40	2・エチルヘキシルメタクリレート/a・プチルメタクリレート	25/10	メタクリル酸	20	8200	2.44
P- 41	2·エテルヘキシルメタクリレート/n-ブデルメタクリレート		メタクリル産	25	8500	2.94
P- 42	2・エチルヘキシルメタクリレート/エチルメタクリレート	10/20	メタケリル機	20	6100	3,29
P- 43	n-オクチルメタグリレート	30	メラクリル酸	20	7800	2.57
P- 44	n-オクチルメタグリレート	30	メタクリル型/n・プチルメタクリレート	15/5	8100	1.86
P- 45	カーデシルメタクリレート	30	メタクリル産	40	10300	3.87
P- 46	n·デシルメタクリレート	30	メタクリル電/メチルメタクリレート	30/10	10500	2,86
P- 47	n-ラウリルメタクリレート	30	メラクリル酸	40	11200	3.58
P- 48	n-ラウリルメタクリレート/エテルメタクリレーナ	20/10	メタクリル歌	20	B100	2.48
P- 49	n-ラウリルメタクリレート/n-プテルメタクリレート	20/10	メタクリル酸	20	B300	2.40
P- 50	n-ラウリルメタクリレート/n-プチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸/メテルメタクリレート	15/10	- B900	1,68

[0090]

* *【表3】

No.	疎水性セグメントA	モル敷	親木性セグメントB ^{全)}	モル数 ^{生)}	分子量	被含量
P- 101	メチルメタクリレート	80	メタクリル酸	5	4000	2,52
P- 102	エテルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	4100	4.87
P- 103	エチルメタクリレート	40	メタクリル酸/エチルメタクリレート	15/5	8400	3.58
P- 104	n-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	4700	4.29
P- 105	n・ブチルメタクリレート	40	メタクリル酸	4	6500	1.24
P- 106	n-ブチルメタクリレード	100	メタクリル酸	45	22100	4.08
P- 107	n-プチルメタクリレート	90	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	10/5	7500	2.66
P- 108	n-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	15/10	8400	3.58
P- 109	n-ブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	20/10	10700	3.75
P- 110	n-ブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15/10	9600	3.14
P- 111	イソプチルメタクリレート	80	メタクリル酸	10	6100	3.29
P- 112	イソプチルメタクリレート	30	メタクリル酸/α-ブチルメタクリレート	10/5	7500	2.66
P- 113	sec-プテルメタクリレート	20	メタクリル酸	4	3600	2.20
P- 114	n-ヘキシルメタクリレート	30	メタクリル彼	10	6900	2.89
P- 115	n-ヘキシルメタクリレート/メチルメタクリレート	10/20	・ メタクリル 強	3	4300	1.39
P= 116	2・エチルヘキシルメタクリレート	30	アクリル酸	10	7500	2.67
P- 117	2・エチルヘキシルメタクリレート	90	メタクリル酸/メチルメタクリレート	15/10	10600	2.82
P- 118	n-デシルメタクリレート	30	メタクリル酸	30	12100	4.98
P- 119	n-デシルメタクリレート	30	メタクリル酸/メチルメタクリレート	25/10	13200	3.79
P- 120	n-ラウリルメタクリレート	8Ó	メタクリル酸	20	11200	3,58
P- 121	n-ラウリルメタクリレート/エチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸	10	B100	2.48

注)BABブロックで両側のBは同じ成分、モル数を示す。

【0091】前記ブロック共重合体は、必要に応じてカルボキシル基などを保護する手法を用いてリビングラジカル重合およびリビングイオン重合を利用して合成することができる。また、末端官能基ポリマーからのラジカル重合および末端官能基ポリマー同士の連結によって合成することができる。中でも、分子量制御やブロック共重合体の収率の点から、リビングラジカル重合およびリビングイオン重合を利用するのが好ましい。前記ブロッ

ク共重合体の製造方法については、例えば、「高分子の合成と反応(1)(高分子学会編、共立出版(株)発行(1992))」、「精密重合(日本化学会編、学会出版センター発行(1993))」、「高分子の合成・反応(1)(高分子学会編、共立出版(株)発行(1995))」、「テレケリックポリマー:合成と性質、応用(R. Jerome他、Prog. Polym. Sci. Vol16. 837-906頁(1991))」、「光によるブロック,グラフト共重合体の合成(Y. Yagch他、Prog. Polym.

Sci. Vol15.551-601頁(1990)) 」、米国特許50856 98号明細書などに記載されている。

【0092】次にブロック共重合体の製造方法の例を示す。但し、本発明に用いられる前記ブロック共重合体は以下の製造例によって製造されたものに限定されるものではない。

<製造例>テトラヒドロフラン(THF)70ml、テトラブチルアンモニウムフロライド 0. 1 mol/1

のTHF溶液0. 8 ml、ジメチルケテンメチルトリメチルシリルアセタール 1. 35g からなる混合液を調製した。次に、室温にて、ブチルメタクリレート 1

1. 0g、テトラメチルシリルメタクリレート 24. 5gの混合溶液を45分かけて添加し、30分攪拌した。更に、ブチルメタクリレート 22. 0gを30分かけて添加し、さらに4時間攪拌した。メタノール 5. 7gを加え、1時間攪拌した後、イソプロピルアルコールを110ml加え、80~90℃に加熱し、生じた蒸留分を除き、目的のブロック共重合体P-13の40質量%溶液を193g得た。

【0093】-着色微粒子分散物の製造-

本発明の着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と前記ブロック共重合体とを含む着色微粒子を水系媒体(少なくとも水を含有する水性液)に分散することにより製造することができる。具体的には、例えば、予め前記ブロック共重合体の分散物を調製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましく、該共乳化分散法としては、前記ブロック共重合体と前記油溶性染料とを含有する有機溶媒相に水を添加すること、および水中に該有機溶媒相を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒相を乳化させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0094】ここで、前記ブロック共重合体の分散物を調製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法について説明する。この方法の第一の例は、前記ブロック共重合体分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、前記ブロック共重合体分散物を認製する第一の工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ブロック共重合体分散物を調製する第二の工程と、前記ブロック共重合体分散物を調製する第二の工程と、前記ブロック共重合体分散物を調製する第三の工程とを記合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【0095】次に、前記共乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶剤に前記油溶性染料と、前記ブロック共重合体とを溶解したブロック共重合体染料溶液を調製する第一の工程と、前記ブロック共重

44

合体染料溶液と、少なくとも水を含む液とを混合して着 色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方 法の第二の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した 染料溶液を調製する第一の工程と、前記ブロック共重合 体を溶解したブロック共重合体溶液を調製する第二の工 程と、前記染料溶液と前記ブロック共重合体溶液と少な くとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製 する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機 溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、こ の染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微 粒子分散液を調製する第一の工程と、前記ブロック共重 合体を溶解したブロック共重合体溶液を調製し、このブ ロック共重合体溶液と少なくとも水を含む液とを混合し てブロック共重合体微粒子分散液を作製する第二の工程 と、前記染料微粒子分散液と前記ブロック共重合体微粒 子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三 の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前 記ブロック共重合体を溶解したブロック共重合体溶液を 調製する第一の工程と、前記油溶性染料を溶解した染料 20 溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液と を混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、 前記ブロック共重合体溶液と前記染料微粒子分散液とを 混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含

【0096】前記着色微粒子分散物において、前記ブロック共重合体の使用量としては、前記油溶性染料100質量部に対し、10~1000質量部が好ましく、20~400質量部がより好ましい。前記ブロック共重合体の使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、1000質量部を超えると、着色微粒子分散物中の前記油溶性染料の割合が少なくなり、前記着色微粒子分散物を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0097】前記着色微粒子においては、前記ブロック 共重合体中に前記油溶性染料が分散されているのが好ま しい。着色微粒子分散物における前記着色微粒子の含有 量としては、1~45質量%が好ましく、2~30質量 %がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾 過等により適宜調整することができる。前記着色微粒子 の平均粒径としては、1~500nmが好ましく、3~ 300nmがより好ましく、更に、5~150nmが好ましく、、3~ ましく、5~100nmが特に好ましい。前記平均粒径 は、遠心分離、濾過等により調整することができる。

【0098】前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる前記水系媒体とは、水、または水溶性有機溶剤、若しくは水混和性液体(硫酸など)と水との混合物である。水系媒体に占める水の好ましい含有率は、50~100%である。また、無機塩(例えば、塩化ナトリウム、水酸化リチウム等)などの水溶性の化合物が溶解していて50もよい。

【0099】前記水系媒体中に含まれる水以外の成分は、水不溶性着色剤の分散後、あるいは、水系着色微粒子分散物の作製後に透析や限外濾過などで除去や減量してもよい。水系媒体中に含まれる水以外の成分が本発明のインクジェット記録用インクに必須な水溶性有機溶剤であれば、除去する必要はない。

【0100】前記水溶性有機溶剤としては、水より蒸気 圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的には、例え ば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエ チレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチ レングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコー ル、2 -メチル- 1, 3 -プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導 体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表され る多価アルコール類:エチレングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、ジエチレングリコールモノメ チル (又はエチル) エーテル、トリエチレングリコール モノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコール の低級アルキルエーテル類:2-ピロリドン、N-メチ ルー2-ピロリドン、1、3-ジメチルー2-イミダゾ リジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類:スルホ ラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫 黄化合物:ジアセトンアルコール、ジエタノールアミ ン、トリエタノールアミン等の多官能化合物:などが挙 げられる。これらの中でも、エチレングリコール、ジエ チレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレ ングリコール、グリセリン、2-ピロリドン、トリエタ ノールアミンが好適に挙げられる。

【0101】前記水溶性有機溶剤は、単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの水溶性有機溶剤は各々インク中に0.1~20質量%含有することが好ましく、0.5~15質量%の範囲であることがより好ましい。

【0102】前記着色微粒子分散物を製造する際に用い る有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油溶性染料 や前記ブロック共重合体の溶解性に基づいて適宜選択す ることができ、例えば、アセトン、メチルエチルケト ン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エ タノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶 剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベン ゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブ チル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチ ルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエー テル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、 エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエ ーテル系溶剤、などが挙げられる。これらの有機溶剤 は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して もよい。

【0103】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の

46

効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記ブロック共重合体100質量部に対し、10~2000質量部が好ましく、100~1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、2000質量部を超えると、前記有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須になり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0104】前記有機溶剤は、前記有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは、前記有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧~減圧条件で10~100℃あるいは減圧条件で10~50℃で行うのが好ましい。

【0105】-添加剤-

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない 範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含 んでいてもよい。前記添加剤としては、例えば、中和 剤、疎水性高沸点有機溶媒、分散剤、分散安定剤等が挙 げられる。

【0106】前記中和剤は、前記ブロック共重合体が未中和のイオン性基を有する場合に、着色微粒子分散物のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。前記中和剤としては、有機塩基、無機アルカリ等が挙げられる。

【0107】前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、Nーメチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等)、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等)、アンモニア等が挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5~10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0108】前記疎水性高沸点有機溶媒は、着色微粒子分散物の粘度、比重、及び印字性能の調整などに用いられる。前記疎水性高沸点有機溶媒としては、疎水性であり、沸点が150℃以上のものが好ましく、170℃以上のものがより好ましい。ここで「疎水性」とは、25℃における蒸留水に対する溶解度が3%以下であることをいう。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は3~12であるのが好ましく、4~10であるのがより好ましい。なお、ここで、誘電率とは25℃における真空に対する比誘電率をいう。

【0109】前記疎水性高沸点有機溶媒としては、米国特許第2,322,027号明細書、特願2000-2 03857号明細書に記載等に記載の化合物を用いるこ とができる。具体的には、リン酸トリエステル類、フタル酸ジエステル類、アルキルナフタレン類、安息香酸エステル類等が挙げられる。これらは、目的に応じ、常温で液体、固体の何れのものも使用できる。前記疎水性高沸点溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記ブロック共重合体100質量部に対し、0~1000質量部が好ましく、0~300質量部がより好ましい。

【0110】前記分散剤及び/又は前記分散安定剤は、前記ブロック共重合体分散物、前記ブロック共重合体溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよいが、前記ブロック共重合体及び/又は染料微粒子分散液を調製する前工程の、前記ブロック共重合体、染料溶液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー等、が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記油溶性染料と前記ブロック共重合体との合計に対し、0~100質量%が好ましく、0~20質量%がより好ましい。

【0111】本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット記録用インクに特に好適に使用することができる。

【0112】(インクジェット記録用インク) 本発明のインクジェット記録用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、さらに必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。

【0113】 - その他の成分-

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内に おいて含有され、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫 外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張 力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、 防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【0114】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において前記インクジェット記録用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0115】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2ーメチルー1、3ープロパンジオール、1、2、6ーへキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブ

48

チル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、Nーエチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3ースルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、前記インクジェット記録用インク中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0116】前記浸透促進剤は、インクジェット記録用 インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用され る。

【0117】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール,ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2ーヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)等を生じない範囲内で含有され、インクジェット記録用インク中に5~30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0118】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上 させる目的で使用され、例えば、特開昭58-1856 77号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34 057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合 30 物、特開昭46-2784号公報、特開平5-1944 83号公報、米国特許第3214463号等に記載され たベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号 公報、同56-21141号公報、特開平10-881 06号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特 表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン 系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 2423 9号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサ 40 ゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発 する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

【0119】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、アニリン類、アシン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、等が挙げられ、具体的には、リサーチディスク

ロージャーNo. 176430第VIIのI~J項、同No. 15162、同No. 187160650頁左欄、同No. 365440527頁、同No. 3071050872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0120】前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオンー1ーオキシド、pーヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2ーベンズイソチアゾリンー3ーオン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0121】前記p H調整剤としては、前記中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。前記p H調整剤は、インクジェット記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、前記インクジェット記録用インクがp H $6\sim10$ となるように添加するのが好ましく、p H $7\sim10$ となるように添加するのがより好ましい。

【0122】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤等が、好適に挙げられる。なお、本発明のインクジェット記録用インクの表面張力としては、 $25\sim70\,\mathrm{mN/m}$ が好ましく、 $25\sim60\,\mathrm{mN/m}$ がより好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インクの粘度としては、 $30\,\mathrm{mPa}$ ・s以下が好ましく、 $20\,\mathrm{mPa}$ ・s以下が好ましく、 $20\,\mathrm{mPa}$ ・s以下がより好ましい。

【0123】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるれるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0124】 (インクジェット記録方法) 本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット記録用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0125】一受像材料一

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。前記被記録材の中でも、インクジェット専用紙が好ましく、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものがより好ましい。

【0126】また、本発明においては、前記受像材料の

50

中でも、以下の記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0127】前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と 受像層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート 層等のその他の層をも積層して成る。なお、受像層をは じめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2 層以上であってもよい。

【0128】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CTMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等を添加混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0129】前記支持体の厚みとしては、10~250 μ m程度であり、坪量は10~250 g/m²が望ましい。

【0130】前記支持体には、前記受像層を設けてもよいし、前記バックコート層をさらに設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記受像層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0131】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等)でラミネートした紙、及びプラスチックフイルムが好ましく用いられる。前記ポリオレフィン中に、白色顔料(例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等)又は色味付け染料(例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム等)を添加することがより好ましい。

【0132】前記受像層には、顔料、水性バインダー、 媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他 の添加剤が含有される。

【0133】前記顔料としては、白色顔料が好ましく、 該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等がより好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、及 び、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸を使用することが特に好ましい。

【0134】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、及び受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0135】前記媒染剤としては、不動化されているこ とが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好まし く用いられる。前記ポリマー媒染剤としては、特開昭4 8-28325号、同54-74430号、同54-1 24726号、同55-22766号、同55-142 339号、同60-23850号、同60-23851 号、同60-23852号、同60-23853号、同 60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-1 22941号、同60-122942号、同60-23 5134号、特開平1-161236号の各公報、米国 特許2484430号、同2548564号、同314 8061号、同3309690号、同4115124 号、同4124386号、同4193800号、同42 73853号、同4282305号、同4450224 号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号 公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤が特に 好適に挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用い ると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が 改善される。

【0136】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましい。

【0137】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸 亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンソ フェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が 挙げられ、これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。 52

【0138】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例えば、フッ素油等)及び固体状フッ素化合物樹脂(例えば、四フッ化エチレン樹脂等)が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0139】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

【0140】前記バックコート層には、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が含有される。

【0141】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0142】前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0143】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡 40 剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0144】なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける構成層(バックコート層を含む)には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭 62-245258 辰 62-1316648 号、同 62-110066 号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い(40 $\mathbb C$ 以下の)ポリマーラテックスを、前記媒染剤を含む層に添

加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを 前記バックコート層に添加するとカールを防止すること ができる。

【0145】本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて面質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

[0146]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。 尚、以下において、「部」および「%」は特に断らない限り、「質量部」および「質量%」を表す。

[実施例1]

<製造例 1 (着色微粒子分散物(B-1)の調製)>イソプロピルアルコール 4部、tertーブタノール6部、ブロック共重合体(P-13) 1.2部、および油溶性染料(M-1) 0.8部の混合液に、2mo 1/Lの水酸化ナトリウムをブロック共重合体の酸の70%が中和される量だけ徐々に加えた後、80℃まで昇温させた。その後、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分11.3%の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で73nmであった(マイクロトラックUPA150;日機装(株)社製で測定)。以下、これを着色微粒子分散物(B-1)と略記する。

【0147】<製造例2(着色微粒子分散物(B-2)の調製)>酢酸エチル 3部、シクロヘキサノン 0.

54

5部、ブロック共重合体(P-14) 1.2部、油溶性染料(M-6) 0.8部の混合液を調製した。一方、前記ブロック共重合体の酸の70%が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウム、水15部、およびジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム0.2部の混合液を調製した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下40℃で濃縮し、固形分11.3%の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で65nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-2)と略記する。

【0148】<製造例3(着色微粒子分散物(B-3)の調製)>テトラヒドロフラン 5部、tertーブタノール 5部、ブロック共重合体(P-8) 1.2 部、および油溶性染料(M-11)0.8部の混合液を、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分11.3%の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で52nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-3)と略記する。

【0149】<製造例4~9>製造例1の類似の方法で、B-4からB-7を、製造例2の類似の方法で、B-8を、製造例3の類似の方法で、B-9を製造した。用いたブロック共重合体および油溶性染料を下記表4に示す。

【0150】 < 比較製造例1~2>製造例1の類似の方法で、PB-1からPB-2を製造した。用いたブロック共重合体および油溶性染料を下記表4に示す。尚、用いたポリマーは以下のものであり、親水性モノマーと疎水性モノマーのラジカル共重合体であった。括弧内の値はモル比を表す。

PH-1:n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸(2/1) 共重合体

PH-2:n-ヘキシルメタクリレート/アクリル酸 (6/5) 共重合体

[0151]

【表4】

製造例	分散物 No.	ブロック共 重合体 No.	酸含量 mmol/g	分子量 Mw	油溶性	粒径 nm
1	B-1	P-13	3. 29	6100	M-1	73
2	B-2	P-14	2.66	7500	M-6	65
3	B-3	P-8	2.63	3800	M-11	52
4	B-4	P-28	3.83	6500	C-1	68
5	B-5	P-22	1.68	5900	C-3	89
6	8-6	P-16	2.68	14900	C-7	74
7	B-7	P-13	3.29	6100	M-4	63
8	B-8	P-13	3.29	6100	M-10	75
9	B-9	P-13	3.29	6100	M-12	76
比較1	PB-1	PH-1	2.70	9300	M-11	分散不良
比較2	PB-2	PH-2	3.89	6700	C-1	120

【0152】表4の結果から明らかなように、本発明の ブロック共重合体を用いた場合、凝集が無く、粒径の小 さな着色微粒子分散物が製造できる。

【0153】[実施例2]

<インク01の作製>前記実施例1の製造例1で調製し た着色微粒子分散物(B-1) 42部に、ジエチレン グリコール 10部、グリセリン 5部、硫酸ヘキサエ チレングリコールモノドデシルエーテルナトリウム

0.5部、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナ トリウム 0.5部、およびイオン交換水 36部を混 合し、0. 45μmのフィルターによって濾過し、水性 のインクジェット記録用インク01を調製した。

【0154】<インク02~09の作製>前記インク0 1の作製において、前記着色微粒子分散物 (B-1) 子分散物(B-2)~(B-9)に各々代えた以外は、 前記インク01の作製と同様にして水性のインクジェッ ト記録用インク02~09を各々調製した。

【0155】<インク10の作製>油溶性染料(D-4) 6. 4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 8. 0部、ブロック共重合体 (P-13) 19. 0部を 疎水性高沸点有機溶媒 (S-1) 7. 7部、及び酢酸エ チル50部中に70℃にて溶解させた。溶解させる途中 でブロック共重合体の酸が70%中和される量の2mo 1/L水酸化ナトリウムを徐々に添加した。この液に5 00部の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌し ながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。 次に、この粗粒子分散物をマイクロフルイダイザー(M ICROFLUIDEX INC) CT600baro 圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。 更に、 得られた乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エ チルの臭気がなくなるまで脱溶媒を行った。得られた微 細乳化物に、ジエチレングリコール 140部、グリセ リン50部、SURFYNOL465(AirProd ucts&Chemicals社) 7部、脱イオン水

900部を添加してインクジェット記録用インク10を 作製した。

[0156]

【化16】

S-1

【0157】<インク11の作製>前記インク01作製 において、前記着色微粒子分散物(B-1)を前記実施 例1の比較製造例2で調製した着色微粒子分散物(PB -2)に各々代えた以外は、前記インク01作製と同様 にしてインクジェット記録用インク11を調製した。

【0158】(画像記録および評価)作製したインク0 を、前記実施例1の製造例2~10で調製した着色微粒 30 1~11を、インクジェットプリンターPM-670C (EPSON(株) 製) のカートリッジに充填し、同機 を用いて、インクジェットペーパーフォト光沢紙EX (富士写真フイルム(株)製)に画像を記録し、以下の 評価を行った。評価結果を下記表5に示した。

> 【0159】 <印刷性能①評価>カートリッジをプリン タにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した 後、A4用紙20枚に画像を出力し、印字の乱れを以下 の基準で評価した。

A: 印刷開始から終了まで印字の乱れが無かった。

40 B: 印刷開始から終了までに時々印字の乱れが発生 した。

C : 印刷開始から終了まで印字の乱れがあった。

【0160】 <印刷性能②評価>カートリッジを50℃ で3日間放置した後、印字性能①と同様にして、同様の 基準で印字の乱れを評価した。

【0161】<紙依存性評価>前記フォト光沢紙に形成 した画像と、別途、PPC用普通紙に形成した画像との 色調を比較し、両画像間の差が小さい場合を○(良 好)、両画像間の差が大きい場合を×(不良)として、 50 二段階で評価した。

【0162】<耐水性評価>前記画像を形成したフォト 光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬 し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みがな いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多い ものをCとして、三段階で評価した。

【0163】<耐光性評価>前記画像を形成したフォト 光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC. I65)を 用いて、キセノン光(850001x)を3日間照射 し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rit e310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価 した。尚、前記反射濃度は、1、1.5および2.0の 3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80% * *以上の場合をA、1または2点が80%未満をB、全て の濃度で80%未満の場合をCとして、三段階で評価し た。

【0164】〈暗熱堅牢性評価〉画像印字後、80~7 0%RHの条件下に7日間保存する前後で、X-Rite3 10TRを用いて測定し、色素残存率として評価した。 尚、前記反射濃度は、1、1.5および2.0の3点で 測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の 場合をA、1または2点が80%未満をB、全ての濃度 で80%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

[0165] 1

	#	_
ı	液	Э

インク No.	着色微粒子 分散物No.	印刷性能	印刷性能	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱 堅牢性	備考
01	B-1	Α	Α	0	Α	A	Α	(本発明)
02	B-2	A	A	0	Α	Α	Α	(本発明)
03	B-3	A	A	0	A	A	Α	(本発明)
04	B-4	Α	Ą	0	Α	Α	A	(本発明)
05	B-5	Α	Α	0	A	A	A	(本発明)
06	B-6	A	Α	0	A	Α	A	(本発明)
07	B-7	A	Α	0	A	Α	Α	(本発明)
ОВ	B-8	A	A	0	Α	Α	A	(本発明)
09	B-9	A	A	0	A	A	A	(本発明)
10	_	A	A	0	Α	· A	Α	(本発明)
11	PB-2	В	С	0	A	A	A	(比較例)

【0166】表5の結果から明らかなように、実施例の インクジェット記録用インクは、粒径が小さく、印字適 性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水 性、耐光性、暗熱堅牢性に優れていた。

【0167】 [実施例3]

<インクセット101の作製>マゼンタ染料(M-6) 5部、ブロック共重合体(P-13) 1. 25部を疎水 性高沸点有機溶媒 (S-1) 3.63部、疎水性高沸点 有機溶媒(S-2) 6.38部、ジオクチルスルホコハ ク酸ナトリウム 3.13部、及び酢酸エチル50ml 中に70℃で溶解させた。この溶液中に500mlの脱 イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加 し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。この混合溶 液に、2mo1/L水酸化ナトリウムを、ブロック共重 合体の酸の70%が中和されるまで加えた。次にこの粗 粒子分散物をマイクロフルイダイザー(MICROFL UIDEXINC)にて600barの圧力で5回通過 させることで微粒子化を行った。更に、得られた乳化物 をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気がな くなるまで脱溶媒を行い、着色微粒子分散物(ライトマ ゼンタインク用)を得た。

$$S-2$$

$$O=P \left(OCH_2CHCH_2-C-CH_3\right)$$

$$CH_3 CH_3$$

【0169】前記ライトマゼンタインク用の着色微粒子 分散物の作製において、油溶性染料、疎水性高沸点有機 溶媒の量および前記SURFYNOL465の量を下記 表6に示す通りに代えて、マゼンタインク、ライトシア ンインク、シアンインク、イエローインクおよびブラッ クインクを各々作製し、6種類のインクからなるインク セット101を作製した。尚、イエローインク及びブラ ックインクに用いた染料 (YY-1) の構造式を以下に 示す。

[0170] 【表6】

	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアンインク	シアンインク	イエローインク	ブラックインク
						M-6 10.0g
染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	C-1 18.6g
						YY-1 13.6g
	S-1 3.63g	S-1 14.52g	S-1 6.75g	S-1 27.0g	S-1 19.74g	S-1 30.6g
高沸点有機溶媒	S-2 6.38g	S-2 25.52g	S-2 11.9g	S-2 47.6g	S-2 34.7g	S-2 53.8g
プロック共重合体	P-13 1.25g	P-13 5.0g	P-13 2.33g	P-13 9.3g	P-13 6.8g	P-13 10.6g
シ*オタチルスルホ コハク酸ナトリウム	3.13g	12.5g	11.6g	46.4g	34. 0g	52.7g
シェチレング・ラコール	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g	110. Og	110.0g
尿素	45.0g	46.0g	46.0g	46.0g	46. 0g	46.0g
グリセリン	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g
サーフィノール465	5. 5g	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g
トリエタノールアミン	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g
ベングトリアゾール	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g
防腐剤 Proxel XL2	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g
体積平均粒径	30nm	37nm	42nm	39nm	39 1111	46nm

【0171】 【化18】 YY-1

【0172】<インクセット102~107の作製>次 30

に、インクセット101の作製において、油溶性染料およびブロック共重合体を下表7及び下記表8に示す通りに各々代えて、インクセット102~106を作製した。さらに水溶性染料を用いた比較用のインクセットとして下記表9に従うインクセット107を作製した。尚、インクセット102~107に用いた染料(YY-2、MM-2~3、CC-2~3、A-1~7)の構造式を以下に示す。

[0173]

【表7】

61

 インクセット		ライトマセンタインク	マゼンタインク	ライト・シアンインク	シアンインカ	イエローインク	フラックインク	金札
 101							M-6 10.0g	実施例
	京	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	37.2g YY-1 27.2g	C-1 18.6g	
							YY-1 13.6g	
	高部点有機溶媒 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	プロック共重合体	P-16 1.25g	P-16 5.0g	P-16 2.33g	P-16 9.3g	P-16 6.8g	P-16 10.6g	
	体積平均粒径	33nm	43пш	32nm	36nm	30mm	42nm	
102	李磁	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.28	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	プロック共重合体	P-14 1.25g	P-14 5.0g	P-14 2.23g	P-14 9.3g	P-14 6.8g	P-14 10.6g	
	体積平均粒径	42nm	51nm	43nm	53nm	60пт	79nm	,
103	张	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	C-1 37.2g YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	南沙点有機溶媒 S-1/S-2	0.81g/1.42g	3.26g/5.73g	1.518/2.668	6.06g/10.7g	4.428/7.778	6.87g/12.1g	
	プロック共重合体	P-8 10.0g	P-8 40.0g	P-8 18.6g	P-8 74.6g	P-8 54.6g	P-8 84.4g	
	体積平均粒後	38nm	39nm	37nm	37nm	36nm	45nm	

[0174]

63

インクセット		ライト	UNHURA	47.47.5	シエンインカ	<i>ペ</i> ンナーロエト	4244661	館場
104	ļ						i	実施例
	K	MM-2 3.6g	NM-2 14.46	14.4g CC-2 17.4g	MM-2 69.6g	YY-2 26.5g	CC-2 34.8g	
							YY-2 13.3g	
	高沸点有機熔媒 S-1/S-2	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	19.2g/33.7g	39.68/69.6g	,
	プロック非常全体	P-1 0.72g	P-1 2.88g	P-1 3.48g	P-1 13.9g	P-1 5.3g	P-1 10.9g	
		P-20 0.72g	P-20 2.88g	P-20 3.48g	P-20 13.9g	P-20 5.3g	P-20 10.9g	
	体積平均粒径	33nm	30nm	31 n m	43nm	41nm	52nm	
105							MM-3 6.5g	北較例
	数	MM-3 3.6g	NDM-3 14.4g	CC-3 17.4g	CC-3 59.6g	59.6g YY-2 26.5g	CC-3 34.8g	
							YY-2 13.3g	***
	高為点有機溶媒 S-1/S-2	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	19.2g/33.7g	39.6g/69.6g	
•	プロック共重合体	P-22 0.9g	P-22 3.6g	P-22 4.35g	P-22 17.4g	P-22 6.6g	P-22 13.7g	
	体镇平均粒径	40nm	38ram	38nm	49nm	23nm	57nm	
106							M-6 10.0g	北較好
	立 採	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	C-1 18.6g	
							YY-1 13.6g	
	高總点有機熔煤 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.08/47.68	19.78/34.78	30.6g/53.8g	-
	プロック共重合体	PH-2 1.25g	PH-2 5.0g	PH-2 2.33g	РН-2 9.3g	PH-2 6.8g	PH-2 10.6g	
	体積平均粒径	50nm	52nm	33nm	42nm	45nm	49nm	

[0175]

.65 YY−2

MM-2

$$\begin{array}{c|c} C_1 & H_3C \\ \hline & NH & N \\ \hline & C_2H_5 \\ \hline & CH_2CH_2NHSO_2CH_3 \\ \hline & CI & CI \\ \hline & CI & CI \\ \hline & CI & CI \\ \hline \end{array}$$

MM-3

[0176]

【化20】 CC-2

[0177] 【表 9 】

$$\begin{array}{c} C_{5}H_{11}(t) \\ C_{2}H_{5} \\ C_{2}H_{5} \\ C_{2}H_{6} \\ C_{2}H_{6} \\ C_{2}C_{2}H_{3} \\ \end{array}$$

C C - 3

_	

				. 00				
	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライトシアンインク	シアンインク	イエローインク	ブラックインク		
		A-1 28.0g	A-2 8.75g	A-2 35.0g		A-5 20.0g		
染料	A-1 7.0g				A-3 14.7g	A-6 20.0g		
					A-4 14.0g	A-7 20.0g		
	<u> </u>					A-3 21.0g		
シ。エチレンタ・タコール	150.0g	110.0g	130.0g	200.0g	160.0g	20.0g		
	37.0g	46.0g	_	-		-		
グリセリン	130.0g	130.0g	150.0g	180.0g	180. 0g 150. 0g			
トタエチレンタ"タコーダ モノフ"チルユーテル	130.0g	140.0g	130.0g	140.0g	130. 0g	_		
シ*エチレンタ*9コーダ モノフ*チルエーテル	_	-	-	-	-	230.0g		
2ーピロリドン		_	-	-	_	80.0g		
4-711-1465	10.5g	11.5g	11. Ig	9.8g	_			
サーフィノーダTG		-	_	-	9.0g	8.5g		
トタエタノールアミン	6.9g	7.4g	6.8g	6.7g	0.8g	17.9g		
ヘンソトリナソール	0.08g	08g 0.07g 0		0.08g	0.06g	0.06g		
防磨剤 Proxel XL2	3.5g 2.5g		1.8g	2.0g 2.5g		1.8g		

[0178]

A - 2

A - 3

A – 4

[0179]

50 【化22】

(36)

OC₂H₅ OH NH₂ (H₄NO)₂OP C₂H₅O H₄NO₃S

A - 6

A - 7

OC₂H₅

OH

NH₂

H₄NOOC

C₂H₅

H₄NO₃S

【0180】(画像記録および評価)作製したインクセット101~107を実施例2と同様にして画像を記録した後、以下の評価を行った。評価結果を下記表10および下記表11に示す。

【0181】<印刷性能①評価>実施例2と同様にして、同様の基準で評価した。

<印刷性能②評価>実施例2と同様にして、同様の基準で評価した。

【0182】<乾燥性評価>画像を印字した直後に、画像部を指で触れて、生じた汚れを目視にて評価した。

「〇」は汚れが発生しなかったことを示す。

<細線の滲み評価>イエロー、マゼンタ、シアンおよび ブラックの細線パターンを印字し、目視にて評価した。

「○」は滲みが確認されなかったことを示し、「△」は 若干の滲みが確認されたことを示す。 20 * <耐水性評価>実施例2と同様にして、同様の基準で評価した。

【0183】<擦過性評価>画像印字後、30分間経時した画像について、消しゴムで擦って、画像部の濃度変化の有無を目視にて評価した。「A」は濃度変化が殆ど確認されない良好な結果を示し、「B」は濃度変化が確認された不良な結果を示す。

<紙依存性評価>実施例2と同様にして、同様の基準で 評価した。

<耐光性評価>実施例2と同様にして、同様の基準で評価した。

<暗熱堅牢性評価>実施例2と同様にして、同様の基準で評価した。

[0184]

【表10】

インクセッ トNo.	印刷性能	印刷性能	乾燥性	細線の 滲み	耐水性	擦過性	紙依存性	備考
101	Α	Α	0	0	A	A	0	(本発明)
102	A	A	0	0	Α	A	0	(本発明)
103	A	A	0	0	A	A	0 -	(本発明)
104	. A	A	0	0	A	A	0	(本発明)
105	A	Α	0	O .	A	A	0	(本発明)
106	Α	С	0	0	A	A	0	(比較例)
107	Α	Α	0	Δ	С	Α	×	(比較例)

[0185]

【表11】

/ 1									12
インクセット		耐光性				暗熱壓牢性			-
No.	Υ	М	C	ВК	Y	M	C	BK	考
101	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
102	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
103	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
104	A	Α	Α	Α	Α	Α	A	А	(本発明)
105	A	· A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
106	A	A	A	A	A	Α	A	A	(比較例)
107	A	С	A	В	A	В	A	A	(比較例)

【0186】表10及び表11の結果から明らかなように、実施例のインクは、粒径が小さく、印字適性に優れ、滲みが無く、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性を有し、乾燥性、暗熱堅牢性、擦過性にも優れていた。

[0187]

【発明の効果】本発明によれば、着色微粒子の粒径が小さく、かつ、分散安定性に優れ、紙依存性が少なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ、耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性 20

印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供することができる。また、本発明によれば、サーマル、圧電、電界または音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、前記ノズル先端における目詰まりの発生が少なく、紙依存性が少なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ、耐水性、耐光性にも優れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することができる。

72

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	FI		テーマコード(参考)
C 0 8 L	53/00		C 0 9 B	55/00	Α
C 0 9 B	55/00			67/20	L
	67/20			67/46	A
	67/46		B 4 1 J	3/04	1 0 1 Y

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

